

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-163131

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月23日

C 03 B 20/00  
 // C 01 B 33/157  
 C 03 B 8/02

7344-4G  
 6542-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガラス体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-675

⑰ 出 願 昭60(1985)1月7日

⑱ 発 明 者	長 船 晴 夫	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	神 戸 貞 男	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	伊 藤 嘉 高	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	元 木 正 信	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	松 尾 誠 剛	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑲ 出 願 人	セイコーエプソン株式 会社	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 最 上 務		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガラス体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属アルコキシドを主原料とするゾルーゲル法によるガラス体の製造方法において、任意の形状をもつ外型と、同じく任意の形状をもつ脱着可能な内型とを組み合わせた容器中に原料ゾルを流し入れてゲル化させ、所定の形状のゲルを作製し、内型をとりはずしゲルを乾燥、焼結して透明ガラス化させることを特徴とするガラス体の製造方法。

(2) 前記内型として、脱着可能でしかも収縮可能な内型を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス体の製造方法。

(3) 前記金属アルコキシドとしてシリコンアルコキシド( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ; Rはアルキル基)を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項および

第2項記載のガラス体の製造方法。

(4) 前記原料ゾルとして、シリコンアルコキシドの酸性触媒による加水分解液と微粉末シリカ、あるいはシリカ微粒子を含むゾル液とを混合したゾル溶液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1～3項記載のガラス体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属アルコキシドを主原料とするゾルーゲル法により、大型で任意の形状のガラス体を製造する方法に関する。

## 〔従来の技術〕

金属アルコキシドを主原料にしたゾルーゲル法によるガラスの製造が種々試みられている。ゾルーゲル法の利点としては、製造に必要な最高加熱温度が低い。純度の高いガラスができる。均質性が高いなどいくつかあげられる。特にアルキルシリケートを原料とする石英ガラスの製造は工業的な見地

からも、安価に高品質なものが得られるという点において今後注目すべき方法と思われる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、従来のゾルーゲル法によるガラス製造は、ゾルの仕込みの容易さ、あるいはその後の乾燥、焼結の容易さから、板状、円柱状など、ごく限られた形状のものしか得られていない。例えば、ある形状をした容器を作るためのゲルを得ようとした場合、原料ゾルは液体であるから、内空部が所望の容器の形状をした型の中で、その形状を保ったままゲル化させなくてはならない。ところが、ゾルーゲル法のひとつの特徴としてゾルがゲル化した瞬間から収縮が始まるため、この場合、構造上、ゲル自身がゲルの内形状を決める型（内型）を圧迫し、その抗力により自身の強度限界でゲルは破壊されてしまう。

また、大型のものが得られないというのは、ゾルーゲル法の最大の欠点であり、特に上述のように、形状的に複雑なものになるほど、それは顕著である。そこで本発明はこのような問題点を解決

なるが、内型が収縮可能なもので、ゲル化後、ゲルより剥離させることができるようなものであればそのような困難は何ら伴わないことは明らかである。そのため収縮可能な型としては、例えばゴムのように弾力のあるもので、ゲルの収縮による内型への圧迫力を充分緩和できる単純なゴム製型を含むが、さらに容易な方法としては内型の構造として固気液体いずれでもよいが、内部に包含させることで内型自身を膨張させることができ、さらにゲル化後、内部固気液体を取り出すことにより自身が収縮できるような構造をもったものを利用するのがよい。

また最近、ゾルーゲル法により大型の石英ガラスを得る方法が見出された（当社特許 土岐らガラス集大成）それによると、エチルシリケートの酸性触媒加水分解液に微粉末シリカを添加することにより、大きい細孔を有しながらも結合力の強いゲルが得られ、このことが大型の石英ガラスの製造を可能にした。本発明に上記発明を応用すれば大型で任意の形状のゲル、ひいてはガラス体

するもので、その目的とするところはゾルーゲル法により大型で種々の形状のガラス体を製造する方法を提供するところにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のゾルーゲル法によるガラス体の製造方法は、任意の形状をもつ外形と、同じく任意の形状をもつ脱着可能で、必要ならば収縮可能な内型とを組み合わせた容器中に、原料ゾルとして、シリコンアルコキシドの酸性触媒加水分解液に微粉末シリカを添加したものを流し入れてゲル化させ、内型をとりはずして、ゲルを乾燥、焼結してガラス体とすることを特徴とする。

〔作用〕

本発明のごとく、ゾルの仕込み容器の内型が脱着可能であれば、ゾルがゲル化後それを取りはずすことによって、前述したゲルの収縮による内型からのゲル自身への圧迫抗力を避けられる。

またゲルと型との密着力の高い場合、特に底の深い容器などを作ろうとした場合、ゲルと型との接触面積が大きいほど型はとりはずすのが困難と

が製造できる。

〔実施例1〕

精製した市販のエチルシリケート100gに0.2規定塩酸33gを加え攪拌して加水分解させた。これに水33gを加えた後シリカ微粉末（Aerosil OX50 degussa 社製）を29g加えて2時間攪拌、2時間超音波振動を印加し、分散性の高いシリカゾル溶液とした。

本実施例においては、図1に示すような石英ガラスセルを製造することを目的とし、図2に示す仕込み容器を用意した。この仕込み容器の外形はポリプロピレン製で内寸法はタテ30cmヨコ30cm高さ10cm内型は硬質ゴム製で外寸法はタテ20cmヨコ20cm高さ10cmのものである。

上記原料ゾルを0.1規定アンモニア水により、pHを4.5に調整した後、仕込み容器に仕込んだ。50分後モニターサンプルがゲル化したことを確認した上で、仕込み容器の内型をゲルを破損しないようゆっくりとりはずした。ゲルが外気にふれないようフタをして一昼夜静置したところ、ゲ

ルはある程度収縮し外型から剥離した。これを開口率1%のフタを有する別容器(ポリプロピレン製10cm×10cm×20cm高)に移し替え、60℃の恒温槽内で乾燥させた。10日後外寸法1.8cm×1.8cm×6cm高3mm厚)のドライゲルが得られ、これを電気炉で昇温速度1℃/分で1000℃まで昇温し、1000℃で10時間保持しさらに昇温速度1℃/分で1200℃まで昇温1200℃で2時間保持して透明ガラス化させた。できあがった石英容器の大きさは外寸法1.5cm×1.5cm×5cm高2.5mm厚であった。品質的には気泡、異物は全くなく、光学測定用セルとして充分使用できるものであった。

#### [実施例2]

精製した市販のエチルシリケート51.2gに0.2規定の塩酸19.2gを加えて加水分解させた(A液)。一方、エチルシリケート90.0g、エタノール256.9g、水33.3g、2.9%アンモニア水10.3gを混合し、2時間攪拌した後一夜静置したところ平均粒径が0.14μmのシリカ

ずし、その後のゲルの乾燥および焼結は実施例1と同様に行なったところ外寸法10cmφ×10cm高の透明石英ガラス容器が得られた。

#### [実施例3]

実施例2において内型として同様に1.8cmφ×20cm高のポリプロピレン製の円筒容器を用いたところ、ゲル化後内型をとりはずすことができず、まもなくゲルは破壊された。

#### [実施例4]

実施例2において、原料ゾルとして微粉末シリカを含まないエチルシリケートの塩酸触媒加水分解液のみを用い、同様な形状のゲルを得たが、ゲル化後2時間でゲルは破壊された。

#### [効果]

本発明のごとく、原料ゾルとして、微粒子シリカを含むアルキルシリケートの加水分解液を用い、ゲル化時の仕込み容器を工夫することにより、任意の形状のゲル、ひいてはガラス体を製造することができる。このように、熔融状態を経ないゾル-ゲル法によるガラス体において自由に形状を

粒子(アンモニア合成シリカ)を含むゾル溶液となった。これをシリカ濃度が0.32g/ccになるまで濃縮し、1規定塩酸によりpHを5.0に調整した後、上記A液と混合して原料ゾルとした。

図3に本実施例における仕込み容器を示した。外型はポリプロピレン製で内寸法が20cmφ×20cm高内型は図4に示したように外部が硬質ゴム、内部に軟質ゴムの2重構造をもつ円筒容器で軟質ゴムには圧力調整器をつけて内部の圧力を自由に調節できるようにした。内圧が1気圧の時、この内型の外寸法は1.8cmφ×20cm高であり、これに窒素を吹き込み内圧を3気圧にしたところ膨張して外寸法は1.9cmφ×21cm高になった。これを図3のように固定して仕込み容器とした。上記原料ゾルを0.1規定アンモニア水によりpH値4.8に調整した後、仕込み容器に仕込んだ。35分後モニターサンプルがゲル化したことを確認した上で、仕込み容器内型の内圧を1気圧に戻し、内型を収縮させたところ、内型はゲルを破壊させることなくゲルより剥離した。内型をとりは

選べるなら、本発明のような石英セル、ピーカ等の理化学品のみならず、半導体製造用の反応管等電子工業分野や、さらに高品質なものが要求される各種光学部品などに、低価格で石英ガラス製品を提供できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、所望の石英ガラスセルの図

第2図は、仕込み容器の断面図

①…外型(ポリプロピレン製)

②…内型(硬質ゴム製)

第3図は、仕込み容器断面図

①…外型(ポリプロピレン製)

②…内型

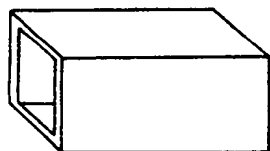
③…フタ

④…圧力調整器

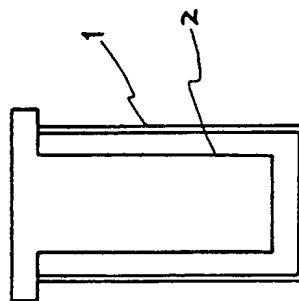
第4図は、第3図における内型の断面図と内面図

①…硬質ゴム製

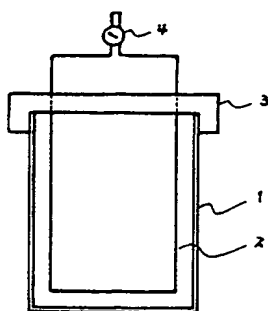
②…軟質ゴム製



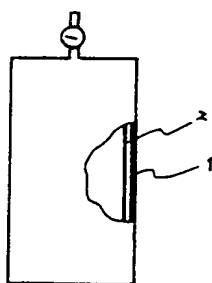
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図